

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-041547

(43)Date of publication of application : 22.02.1988

(51)Int.Cl.

C08L 9/00

(21)Application number : 61-185024

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO
LTD

BRIDGESTONE CORP

(22)Date of filing : 08.08.1986

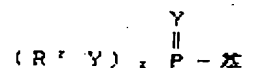
(72)Inventor : HATTORI IWAKAZU
SAKAKIBARA MITSUHIKO
TSUTSUMI FUMIO
KOMATSU HIDEKI
FUJIMAKI TATSUO

(54) HYDROGENATED DIENE BASED POLYMER RUBBER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition, containing a branched hydrogenated diene based polymer and straight-chain hydrogenated diene based polymer modified with specific functional groups, having improved abrasion, weather resistance, etc., hardly any Payne effect and suitable as tires, belt, etc.

CONSTITUTION: A composition, obtained by containing (A) $\geq 15\text{wt}\%$, preferably 30W80wt% branched hydrogenated diene based polymer having a branched structure of ≥ 3 branches in the molecular chain and $\geq 30\%$, preferably 50W90% hydrogenation ratio and (B) $\geq 15\text{wt}\%$, preferably 30W80wt% straight-chain hydrogenated diene based polymer having one or more functional groups selected from groups R13M (R1 is alkyl, etc.; M is silicon, etc.), (thio)carbonyl groups, groups R22P (R2 is alkyl, etc.), groups expressed by the formula formula (Y is O, etc.), amide groups, etc., and $\geq 20\text{wt}\%$ vinyl bond content before hydrogenation and $\geq 30\%$, preferably $\geq 50\%$ hydrogenation ratio.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-41547

⑬ Int.Cl.⁴
C 08 L 9/00識別記号
LBD庁内整理番号
6770-4J

⑭ 公開 昭和63年(1988)2月22日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

⑮ 発明の名称 水添ジェン系重合体ゴム組成物

⑯ 特 願 昭61-185024

⑰ 出 願 昭61(1986)8月8日

⑱ 発 明 者 服 部 岩 和 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑱ 発 明 者 榊 原 満 彦 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑱ 発 明 者 堤 文 雄 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑱ 発 明 者 小 松 秀 樹 東京都小平市小川東町3-5-5
⑱ 発 明 者 藤 巻 達 雄 東京都東村山市富士見町3-2-3
⑰ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
⑰ 出 願 人 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号
⑲ 代 理 人 弁理士 白井 重隆

明 細 書

1. 発明の名称

水添ジェン系重合体ゴム組成物

2. 特許請求の範囲

(1) ゴム成分として、分岐状水添ジェン系重合体
(A) を少なくとも15重量%と、分子鎖中に下記(イ)～(リ)の群から選ばれた少なくとも1種の官能基を有し、かつ水添前のビニル結合含量が20重量%以上である直鎖状水添ジェン系重合体(B)を少なくとも15重量%とを含有し、しかも分岐状水添ジェン系重合体(A)および直鎖状水添ジェン系重合体(B)の水添率がそれぞれ30%以上であることを特徴とする水添ジェン系重合体ゴム組成物。

(イ) R¹ : M基(ここで、R¹はアルキル基、アリール基、アリル基、アラルキル基、アルケニル基またはエステル基であり、Mは珪素原子、ゲルマニウム原子または錳原子である。)

(ロ) (チオ)カルボニル基

(ハ) R² : P-基(ここで、R²はアルキル基、

アリール基、アラルキル基、アルコキシ基またはエステル基である。)

(ニ) (R³ Y) : P-基(ここで、Yは酸素原子または硫黄原子、R³は前記に同じ。)

(ホ) アミド基

(ヘ) イミノ基

(ト) トリアジン基

(チ) (チオ)カルボキシル基

(リ) アミノ基

(2) 分岐状水添ジェン系重合体(A)および直鎖状水添ジェン系重合体(B)が有機リチウム化合物を開始剤として重合されてなる特許請求の範囲第1項記載の水添ジェン系重合体ゴム組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、耐摩耗性、耐候性、低発熱性、破壊強度、加工性に優れた、ペイン効果の小さい、タイヤ、ベルトなどに適した水添ジェン系重合体組成物に関し、さらに詳細には分子鎖中に3分岐以

上の分岐構造を有する分岐状水添ジエン系重合体と、分子鎖中に特定の官能基で変性された直鎖状の水添ジエン系重合体とを含有する水添ジエン系重合体ゴム組成物に関する。

(従来の技術)

近年、ゴム部材として、耐久性、高寿命性がますます求められるようになり、耐摩耗性、耐候性、低発熱性、加工性などのゴムの特性を向上させることが重要になってきた。

従来、耐摩耗性の優れたゴム状重合体として、ポリブタジエンが知られているが、不飽和二重結合を重合体中に多く含むため、耐候性、特に耐オゾン劣化の点で劣るものであった。

一方、耐候性の優れたゴム状重合体として、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体、イソプレン-イソプレン共重合体などが知られているが、耐摩耗性、発熱性などの点で劣るものであった。

他方、耐候性の優れたゴム状の水素化された共役ジエン系共重合体としては、例えば特開昭56

-30401号公報、特開昭56-30404号公報、特開昭56-30447号公報、特開昭56-30455号公報、特開昭57-2344号公報、特開昭60-79005号公報などに開示されているが、いずれもカーボン分散性やカーボン補強性の点で不充分であり、加工性、耐摩耗性、低発熱性、破壊強度の点で劣るものである。

さらに、特公昭48-30151号公報、特開昭52-96695号公報、特開昭60-252643号公報には、多分岐状の水素化された共役ジエン共重合体が開示されている。しかしながら、共重合体を多分岐にするための四塩化珪素やジビニルベンゼンなどの化合物がカーボンなどの配合剤との親和性が低く、カーボン分散やカーボン補強性の点で未だ不充分であり、加工性、耐摩耗性、低発熱性、破壊強度の点で十分に改良されていない。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、前記した従来の技術的課題を背景になされたもので、低発熱性、破壊強度、耐摩耗性、

3

耐候性および加工性に優れたペイン効果の小さいゴム組成物を提供することを目的とする。

ここで、ペイン効果が小さいとは、ヒステリシスロスの歪み依存性が小さいことを示し、従って実用変形領域では、さらに発熱が小さく、製品の劣化防止、寿命の向上に大きく貢献することを意味する。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、分岐構造を有する水添ジエン系重合体について鋭意検討を進めた結果、分子鎖中に3分岐以上の分岐構造を有する分岐状水添ジエン系重合体と、分子鎖中に特定の官能基を有する直鎖状水添ジエン系重合体とを含有させることにより、加工性が良好で、発熱性をコントロールでき、耐久性、破壊特性に優れ、しかもペイン効果が小さい重合体ゴム組成物が得られることを見出し、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明は、ゴム成分として、分岐状水添ジエン系重合体(A)を少なくとも15重量%と、分子鎖中に下記(イ)~(リ)の群から選

4

ばれた少なくとも1種の官能基を有し、かつ水添前のビニル結合含量が20重量%以上である直鎖状水添ジエン系重合体(B)を少なくとも15重量%とを含有し、しかも分岐状水添ジエン系重合体(A)および直鎖状水添ジエン系重合体(B)の水添率がそれぞれ30%以上であることを特徴とする水添ジエン系重合体ゴム組成物を提供するのである。

(イ) R' : M基(ここで、 R' はアルキル基、アリール基、アリル基、アラルキル基、アルケニル基またはエステル基であり、Mは珪素原子、ゲルマニウム原子または錫原子である。)

(ロ) (チオ)カルボニル基

(ハ) R'' : P-基(ここで、 R'' はアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基またはエステル基である。)

(ニ) $(R'''Y)$: P-基(ここで、Yは酸素原子または硫黄原子、 R''' は前記に同じ。)

(ホ) アミド基

5

6

- (へ) イミノ基
- (ト) トリアジン基
- (チ) (チオ) カルボキシル基
- (リ) アミノ基

まず、本発明の分岐状水添ジエン系重合体(A)は、分子鎖中に3分岐以上の分岐構造を有するものであり、これによってはじめて得られる組成物の低温流れ特性が良好となり、かつ加工性も良好となるばかりでなく、破壊強度も優れる。

特に、得られるゴム組成物のころがり摩撓抵抗を改良するためには、本発明の分岐状水添ジエン系重合体中の30～80重量%、好ましくは40～70重量%は、スズ-炭素結合またはポリイソシアナートのカップリングにより構成されたものが好ましい。

また、本発明の水添ジエン系重合体ゴム組成物に含まれる分岐状水添ジエン系重合体(A)の割合は、15重量%以上、好ましくは30～80重量%であり、15重量%未満では引張特性の面で劣り好ましくない。

7

このような(イ)～(リ)の官能基を形成する化合物としては、次のような化合物を挙げることができる。これらの化合物は、1種単独であるいは2種以上混合して用いることができる。

すなわち、(イ) R^1 、M-基を形成する化合物としては、一般式 $R^1 \cdot M X$ (ここで、 R^1 は炭素数1～18のアルキル基、炭素数6～18のアリール基、アリル基、炭素数7～18のアラルキル基、炭素数2～18のアルケニル基または炭素数1～18の脂肪族エステル基もしくは炭素数6～18の芳香族エステル基であり、Mは珪素原子、ゲルマニウム原子または錫原子、Xはハロゲン原子またはエステル基である。) で示される化合物であり、具体的にはモノクロロトリメチルスズ、モノブロムトリメチルスズ、トリフェニルスズモノクロライド、トリブチルスズクロライド、トリメチルシリルクロライド、トリフェニルシリルクロライド、トリフェニルゲルミルクロライド、トリブチルスズステアレート、トリフェニルスズラウレートなどである。

9

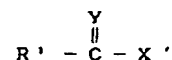
さらに、分岐状水添ジエン系重合体(A)は、得られるゴム組成物の耐候性、耐熱性を改良するために、その水添率は少なくとも30%、好ましくは50～90%であり、30%未満では前記した改良効果が不充分であり、できるだけ水添率を上げることが望ましいが、用途によっては加硫のために未水添部分を少なくとも10%残すことが好ましい。

なお、本発明で使用される前記分岐状水添ジエン系重合体(A)は、ポリモーダルな分子量分布を有するものである。ここで、ポリモーダルとは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による分子量分布が2箇所以上に山が観察されるパターンを与えることを意味し、通常、2～3山である。高分子量域が、特に少なくとも3官能性の分岐状重合体である場合、分子量分布が広がり、加工性の面で好ましいものとなる。

次に、本発明の直鎖状水添ジエン系重合体(B)は、その分子中に前記(イ)～(リ)から選ばれた少なくとも1種の官能基を有するものである。

8

(ロ) (チオ) カルボニル基を形成する化合物としては、一般式



(ただし、 R^1 は前記に同じ、Yは酸素原子または硫黄原子、 X' はハロゲン原子である。) で示される化合物であり、具体的にはアセチルクロライド、ベンゾイルクロライド、p-ジメチルアミノベンゾイルクロライド、p-ジメチルアミノチオベンゾイルクロライドなどである。

(ハ) R^2 、P-基(ここで、 R^2 は炭素数1～18のアルキル基、炭素数6～18のアリール基、炭素数7～18のアラルキル基、炭素数1～18アルコキシ基または炭素数6～18の脂肪族エステル基もしくは炭素数7～18の芳香族エステル基である。) を形成する化合物としては、例えば一般式 $R^2 \cdot P X$ (R^2 、Xは前記に同じ。) で示される化合物であり、具体的にはジフェニルホスフィンクロライド、ジオクチルホスフィンクロライドなどである。

10

(ニ) $(R^2 \text{---} Y)$ 、 $P \text{---} Y$ (ここで、Yは酸素原子、または硫黄原子、 R^2 は前記に同じ。)を形成する化合物としては、例えば一般式

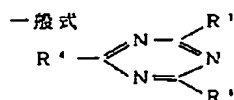
$(R^2 \text{---} Y)$ 、 $P \text{---} X$ (ここで、 R^2 、YおよびXは前記に同じ。)で示される化合物であり、具体的にはジフェニルクロロホスフェート(ジフェニルホスフィンオキサイド)などである。

(ホ) アミド基を形成する化合物としては、例えば一般式 $R^3 \text{---} \text{NCO}$ (ここで R^3 は炭素数1~8のアルキル基、炭素数6~14の芳香族基を示す。)で表される化合物であり、具体的にはメチルイソシアネート、オクチルイソシアネート、フェニルイソシアネート、フェニルイソチオシアネートなどである。

(ヘ) イミノ基を形成する化合物としては、例えば一般式 $R^1 \text{---} \text{C}=\text{N}$ (ここで、 R^1 は前記に同じ。)で示される化合物であり、具体的にはアセトニトリル、ベンゾニトリル、N-フェニルマレ

イミドなどである。

(ト) トリアジン基を形成する化合物としては、



(ここで、 R^1 は前記に同じ、 R^4 はハロゲン原子、アセチル基である。)で示される化合物であり、具体的には4-クロロ-1, 3, 5-トリアジン、4-アセチル-1, 3, 5-トリアジンなどである。

(チ) (チオ)カルボキシル基を形成する化合物としては、具体的には二酸化炭素、二硫化炭素、無水マレイン酸、無水フマル酸、無水イタコン酸などである。

(リ) アミノ基を形成する化合物としては、具体的にはN, N-ジメチルアミノベンズアルデヒド、ビニルピリジンなどである。

本発明の水添ジエン系重合体ゴム組成物に含まれる直鎖状水添ジエン系重合体(B)の割合は、15重量%以上、好ましくは30~80重量%で

1 1

あり、15重量%未満では末端官能基を付与したことによるベイン効果低下効果が少ない。

また、直鎖状水添ジエン系重合体(B)の水添率は、共役ジエン部分の二重結合に対して少なくとも90%、好ましくは50%以上であり、水添率が30%未満では耐候性、耐摩耗性の点で劣るものとなる。一方、硫黄加硫する場合には水添率が98%以下であることが望ましく、特にその上限には限定がない。

なお、前記分岐状水添ジエン系重合体(A)の水添前のブタジエン部分のビニル結合含量は、特に限定されないが、好ましくは15~60重量%、特に好ましくは15~50重量%であり、15重量%未満では水添により結晶が生成し、極めて硬くなることがあり、一方60重量%を超えると得られるゴム組成物の破壊強度において劣るものとなる。

また、直鎖状水添ジエン系重合体(B)の水添前のビニル結合含量は、20重量%以上、好ましくは20~70重量%、特に好ましくは30~

1 3

1 2

60重量%であり、20重量%未満では水添後のムーニー粘度が高くなり、加工性が悪化し、一方70重量%を超えると得られるゴム組成物の発熱性、破壊強度が劣るものとなる。

また、本発明の分岐状水添ジエン系重合体(A)あるいは直鎖状水添ジエン系重合体ゴム(B)のムーニー粘度(MLV₁₊₁₀、100℃)は、好ましくは10~150であり、10未満では得られる組成物の引張特性が低下し、一方150を超えると加工性が劣り、いずれも好ましくない。

本発明の分岐状水添ジエン系重合体(A)および直鎖状水添ジエン系重合体(B)は、ジエン系単量体に、必要に応じてビニル化合物単量体とともに有機溶媒中で、有機リチウム化合物を開始剤として溶液重合し、次いでカップリングあるいは官能基を導入して水添前の分岐状ジエン系重合体(以下「未水添分岐状ジエン系重合体(A)」)という)および水添前の直鎖状ジエン系重合体(以下「未水添直鎖状ジエン系重合体(B)」)という)を得た後、さらにこれらの重合体に水素添加を行

1 4

って得られる。

ここで、ジエン系単量体としては、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、1, 3-ペンタジエンなどが挙げられ、このうち1, 3-ブタジエンが好ましい。

芳香族ビニル化合物としては、スチレン、*p*-メチルスチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレンなどが用いられる。このうち、スチレンが好ましい。

なお、ビニル化合物単量体の使用量は、前記ジエン系単量体に対して、0~60重量%、好ましくは3~45重量%であり、60重量%を超えて使用すると発熱特性において劣るものとなる。

有機溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、キシレンなどの炭化水素溶媒が用いられる。

重合開始剤である有機リチウム化合物としては、例えば*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチ

ウム、*tert*-ブチルリチウム、1, 4-ジリチオブタンなどのアルキルリチウム、アルキレンジリチウムなどが単量体100重量部当たり0.02~0.2重量部の量で用いられる。

また、この際、ミクロ構造、すなわちジエン部分のビニル結合含量の調節剤としてルイス塩基、例えばエーテル、アミンなど、具体的にはジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、プロピルエーテル、ブチルエーテル、高級エーテル、またエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテルなどのポリエチレングリコールのエーテル誘導体、アミンとしてはテトラメチルエチレンジアミン、ピリジン、トリブチルアミンなどの第3級アミンなどが挙げられ、溶媒とともに用いられる。

さらに、重合反応は、通常、-30℃~+150℃で実施される。特に、後記するカップリング反応を考慮すれば、110℃以下が好ましい。

15

また、重合は、一定温度にコントロールして実施しても、また熱除去をしないで上昇温度下にて実施してもよい。

本発明に使用される未水添のジエン系重合体の一般的な製造方法は以上の通りであるが、未水添分岐状ジエン系重合体(A)および未水添直鎖状ジエン系重合体(B)を製造するには、以下の特定の処方が必要である。

まず、未水添分岐状ジエン系重合体(A)を製造するには、前記のごとく炭化水素溶媒中で有機リチウム化合物を開始剤として用い、例えば特公昭36-15386号公報などに示される方法により所望の分子量の直鎖状ジエン系重合体をつくり、次いで所定の比率の3官能以上の多官能性のカップリング剤を加えることにより得られる。

カップリング剤は、アニオン重合により生成した末端リビングポリマーと反応する。従って、反応が定量的に進むカップリング剤の添加量は、*n*個のカップリング可能な基を有するカップリング剤の場合、末端リビングポリマー1モルに対して

16

1/*n*モル量を加えることによりほぼ100%カップリングが行われる。全カップリング剤中の3官能以上の多官能以上のカップリング剤を、本発明で限定された重合体となるようなモル比で用いればよい。従って、本発明で使用される未水添分岐状ジエン系重合体(A)を得るためには、例えばカップリング剤としてポリハラライド化合物の例として四塩化スズや四塩化珪素を用いた場合、いずれも4個のカップリング可能な基を有するので、開始剤として有効に用いられる有機リチウム化合物1モルに対して、四塩化スズおよび四塩化珪素のいずれかまたは合計量として0.0375モル以上の量を用い、同時にあるいは別々に加えてカップリング反応を行えばよい。

なお、未水添分岐状ジエン系重合体(A)を作製するに際し、リビングポリマーとカップリング化合物とのカップリング結合を、例えばカップリング化合物を構成する金属とブタジエンとの結合、すなわち金属-ブタジエニル結合にするには、3官能以上のカップリング剤を用い、カップリング

17

18

反応を起こさせる直前に少量のジエン系単量体（有機リチウム化合物のリチウム1g原子当量当たり0.5～100モル）を加えることにより得られる。

なお、3官能以上の多官能性のカップリング剤としては、ポリハライド化合物、例えばテトラクロロスズ、トリクロロメチルスズ、テトラブロムスズ、ビストリクロロスタニルエタンなどのハロゲン化スズ化合物；珪素、ゲルマニウム、鉛、硼素などのポリハロゲン化物；ヘキサクロロフッフェン、五塩化磷、三塩化磷、ポリエポキシド、例えばエポキシ化大豆油、トリグリシジルアミノフェノール、テトラグリシジルアミノジフェニルメタン；ポリイソシアネート、例えばトルエンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンジフェニルジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、クルードメチレンジフェニルイソシアネート、芳香族トリイソシアネート、芳香族テトライソシアネート、芳香族オリゴイソシアネート；ポリハロゲン化炭素、例えば四塩化

炭素、テトラクロロエタンなどの四ハロゲン化炭素、クロロホルム、トリクレンなどのトリハロゲン化炭素；ポリエステル、例えばアジピン酸ジエステル、テレフタル酸ジエステル、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテートなどが用いられる。これらのカップリング剤のうち、得られるゴム組成物のころがり摩摺抵抗性を改善するためには、特にスズ化合物あるいはポリイソシアネートが好ましい。

次に、未水添直鎖状ジエン系重合体（B）を製造するには、前記のごとく炭化水素溶媒中で有機リチウム化合物を開始剤として用い、例えば前記と同様に特公昭36-15386号公報などに示される方法により所望の分子量の直鎖状ジエン系重合体をつくり、次いで所定の比率の前記（イ）～（リ）の官能基を有する化合物（以下、単に「官能基剤」ということがある）を加えることにより得られる。

官能基剤は、アニオン重合により生成した末端リビングポリマーと反応する。従って、反応が定

19

量的に進む官能基剤の添加量は、 n 個（1～2個）の官能基を有する官能基剤の場合、末端リビングポリマー1モルに対して $1/n$ モル量を加えることにより官能基がほぼ100%該リビングポリマーに導入される。

全官能基剤中の本発明の官能基剤を、本発明で限定された重合体となるようなモル比で用いればよい。従って、本発明で使用される未水添直鎖状ジエン系重合体（B）を得るためには、例えば官能基剤としてモノクロロトリメチル錫やモノクロロトリメチル珪素を用いた場合、いずれも1個のカップリング可能な官能基を有するので、開始剤として有効に用いられる有機リチウム化合物1モルに対して、モノクロロトリメチル錫およびモノクロロトリメチル珪素のいずれかまたは合計量として0.15モル以上の量を用い、同時にあるいは別々に加えてカップリング反応を行えばよい。

なお、未水添直鎖状ジエン系重合体（B）を製造するに際し、リビングポリマーと官能基剤との結合を、例えば官能基剤を構成する金属とブタジ

20

エンとの結合、すなわち金属-ブタジエン結合にするには、官能基剤を用い、反応を起こさせる直前に少量の1,3-ブタジエン（有機リチウム化合物のリチウム1g原子当量当たり0.5～100モル）を加えることにより得られる。金属以外の官能基を選択的に1官能で反応させる場合には、スチルルアニオンの形にして反応することもできる。

なお、本発明で使用される未水添分岐状ジエン系重合体（A）と未水添直鎖状ジエン系重合体（B）とを含有する組成物を作製するには、両者を別々に作製したものを混合してもよいし、またジエン系単量体の重合反応が完了した後、まず前記カップリング剤を重合反応系に添加してカップリング反応させ、引き続き該反応系内に前記官能基剤を添加することにより、未水添分岐状ジエン系重合体（A）と未水添直鎖状ジエン系重合体（B）との混合物を調製してもよい。

次いで、本発明の分岐状水添ジエン系重合体（A）および直鎖状水添ジエン系重合体（B）は、

21

22

このようにして得られる未水添の各重合体を、通常、ジシクロペンタジエニルチタンハライド、有機カルボン酸ニッケル、有機カルボン酸ニッケルと周期律表第Ⅰ～Ⅲ族の有機金属化合物からなる水素化触媒、カーボン、シリカ、ケイソウ土などで担持されたニッケル、白金、パラジウム、ルテニウム、レニウム、ロジウム合属触媒やコバルト、ニッケル、ロジウム、ルテニウム錯体などを触媒として、1～100気圧に加圧された水素下、あるいはリチウムアルミニウムハイドライド、パートルエンシルホニルヒドラジドの存在下、もしくはZr-Ti-Fe-V-Cr合金、Zr-Ti-Nb-Fe-V-Cr合金、LaNi₅合金などの水素貯蔵合金の存在下、あるいは1～100気圧に加圧された水素下で、水素化することによって得られる。

これらの重合体は、ヘキサシ、ヘプタシ、シクロヘキサシ、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼンなどの炭化水素溶媒、またはメチルエチルケトン、酢酸エチル、エチルエーテル、テトラヒドロ

フランなどの極性溶媒中で前記した水素化触媒あるいは水素化化合物により水素化される。

このようにして得られた分岐状水添ジエン系重合体(A)および直鎖状水添ジエン系重合体(B)の溶液は、スチームストリッピングにより脱溶媒またはアルコールにより凝固したのち、乾燥することにより固体状の重合体(組成物)が得られる。

本発明の水添ジエン系重合体ゴム組成物には、他のジエン系ゴム、例えば天然ゴム、ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴム、乳化重合スチレン-ブタジエンゴムなどをブレンドしてゴム組成物として使用することができる。この場合、本発明の水添ジエン系重合体(A)、(B)の含有量は、各々15重量%以上とすることが、前記のごとく本発明の効果を奏する上から必要である。

さらに、必要ならば油展し、通常の加硫ゴム用配合剤を加え、加硫を行いタイヤをはじめ、防振ゴム、ベルト、ホース、その他工業用品の用途に用いられる。

(実施例)

23

以下、実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明の主旨を超えない限り、本発明は、かかる実施例により限定されるものではない。

なお、実施例中において、部および%は、特に断らない限り重量基準である。また、実施例中の各種測定は、下記の方法に拠った。

すなわち、官能基剤の含量は、フーリエトランスフォームエヌエムアル スペクトロメーター(Fourier Transform NMR Spectrometer (FT-NMR))を用いて所定時間積分する方法、もしくは原子吸光分析によって求めた。

分岐状重合体の分岐数は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)の各々のピークトップの分子量より計算した。

ビニル結合含量は、赤外法(モレロ法)によって求めた。また、結合スチレン含量は、699 cm^{-1} のフェニル基の吸収に基づいた赤外法による検量線から求めた。

ムーニー粘度(MLV₁₊₁₀, 100℃)は、

24

JIS K6300に準じて測定した。

水添率は、四塩化エチレンを溶媒として用い、15%濃度で測定した100MHzの¹H-NMRスペクトルの不飽和結合部のスペクトル減少から算出した。

加工性については、混練り後のダンブゴムのまとまりおよび光沢の外観目視検査により評価し、◎はダンブゴムの纏まり、光沢が極めて優れているもの(優)、○はダンブゴムの纏まり、光沢が良好なもの(良)、△はダンブゴムの纏まり、光沢がやや劣るもの(可)である。

引張強度(引張特性)は、JIS K6301に従って求めた。

ペイン効果については、RMS製、メカニカルスペクトロメーターで測定した50℃でのtanδの歪み分散曲線のtanδの極大値と最小値との差(Δtanδ)を求めた。また、15Hz、1%歪みでのtanδの温度分散曲線より、tanδ(0℃)およびtanδ(30℃)を求めた。

耐摩耗試験であるランボーン摩耗指数は、ラン

ボーン摩耗法により測定した。測定条件は、負荷荷重が4.5 kg、砥石の表面速度が100 m/秒、試験片速度が130 m/秒、スリップ率が30%、落砂量が20 g/分、また測定温度は室温とした。

このランボーン摩耗指数は、ビニル結合含量が25%、スチレン含量が25%の未水添スチレン-ブタジエン共重合体を100として示した。

数値の大きいほど、耐摩耗性が良好である。

耐候性は、耐オゾン性で表現した。すなわち、耐オゾン性の測定条件は、オゾン濃度が50 ppm、伸長が20%、測定温度が50℃で測定し、その判定基準は、下記の通りである。

耐オゾン性テストの判定基準^{*1}

クラックの数		クラックの大きさ	
A	なし	1	なし
B	数個	2	肉眼でやっと見える
C	少数点在	3	肉眼ではっきり見える
D	多数	4	小クラック (1 mm 以下)
E	無数	5	中クラック (1 ~ 3 mm)
		6	粗大クラック (3 mm 以上)

27

ソルホニルヒドラジドを重合体1モルに対して2モルとなるように仕込んだ。その後、反応系内に水素を導入し、110℃で反応させた。所望量の水添後、重合体溶液を抜き取り、5 ml のアルコールに溶かした2,6-tert-ブチル-p-クレゾールを添加し、反応を止め、常法により脱溶媒後、110℃のロールで乾燥して水添ジエン系重合体を得た。

次いで、この重合体を用いて下記に示す配合処方に従って、230 cc ブラベンダーおよび6インチロールで混練り配合した後、160℃で所定時間加硫を行った加硫物を用いて各種測定を行った。

その結果を第2表に示す。

配合処方	(部)
ポリマー	100
カーボンブラック (HAF)	50
亜鉛華	3
ステアリン酸	1
老化防止剤 (810NA) ^{*1}	1
加硫促進剤 (DPG) ^{*2}	0.8

29

*1) 例えば、肉眼でやっと見えるクラックが数個あるとき、B-2と表現する。

実施例1~7および比較例1~4

内容積5 l の反応器に、第1表に示す処方に従ってシクロヘキサシ、単量体、テトラヒドロフランを仕込んだ後、第1表に示す重合開始剤を用いて20~90℃で1.5時間重合を行った。

次いで、第1表に示す種類および量のカップリング剤あるいは官能基剤を添加して、カップリング反応あるいは官能基導入反応を60℃、30分間行った。重合体溶液に2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール3.5 gを添加後、スチームストリッピングにより脱溶媒を実施し、さらに110℃熱ロールで乾燥して重合体を得た。

得られた重合体の性質を、併せ第1表に示す。

次いで、上記で得られた結合スチレン含量、ブタジエン部のビニル結合含量、カップリング剤もしくは官能基剤の異なる各種の重合体を内容積5 l のオートクレーブに仕込み、10%トルエン溶液とした。系内を窒素置換したのち、p-トルエ

28

加硫促進剤 (DM) ^{*2}	0.6
硫黄	1.5

*1) N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン

*2) ジフェニルグアニジン

*3) ベンゾチアジルスルフィド

第1~2表から、水添率が低いと耐オゾン性が劣ることが、また比較例2~3より未水添直鎖状ジエン系重合体(B)のビニル結合含量が低いと、得られる直鎖状水添ジエン系重合体(B)を分岐状水添ジエン系重合体(A)にブレンドすると加工性が悪くなり、さらに比較例4より未水添直鎖状ジエン系重合体(B)に特定の官能基剤が付加していないと、水添後の重合体である直鎖状水添ジエン系重合体(B)を分岐状水添ジエン系重合体(A)にブレンドするとペイン効果が大きくなり好ましくないことが、それぞれ分かる。

30

第 1 表

未水添重合体のサンプル名	未水添分級ジエン系重合体 (A)			未水添直鎖状ジエン系重合体 (B)									
	A-1	A-2		B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8		
重合仕込み原料 ジクロロヘキサン (g) 1,3-ブタジエン (g) スチレン (g) テトラヒドロフラン (g) n-ブチルリチウム (g)	2,500	→		→	→	→	→	→	→	→	→		
	375	350		400	→	→	→	→	350	450	400		
	125	150		100	→	→	→	→	150	50	100		
	1.5	8.0		25	0.2	8.0	7.0	25	25	8.0	25		
カップリング剤 (直鎖型) C-MDI [*] SnCl ₄	0.38	0.35		0.24	→	→	→	0.30	0.24	0.35	0.24		
				トリフェニル ルスズモノ クロリド	→	→	→	→	ジフェニル クロロ スフィン	N-フェニ ルマレイ ド	なし		
	0.2	1.0		1.0	→	→	→	0.20	→	→	→		
	0.05	-		0.25	0.24	0.09	0.03		→	→	→		
未水添重合体の分子特性 分級重合体の割合 (%) ビニル結合量 (%) 結合スチレン含量 (%) ムーニー粘度 (n.l., 100 °C)	78	77		0	0	0	0	0	0	0	0		
	28	41		60	15	40	35	58	55	30	60		
	24	30		20	19	21	20	20	30	19	20		
	41	50		28	30	30	27	38	43	15	24		
水添重合体のサンプル名	分級水添ジエン系重合体 (A)			直鎖状水添重合体 (B)									
	A-1-1	A-1-2	A-1-3	A-2-1	B-1-1	B-2-1	B-3-1	B-3-2	B-4-1	B-5-1	B-6-1	B-7-1	B-8-1
水添重合体の分子特性 未水添 ムーニー粘度 (n.l., 100 °C)	24	35	88	80	61	59	53	88	52	64	70	92	70
	57	65	131	72	39	95	47	78	60	56	55	52	35

* 1) C-MDI: ポリメリクジフェニルメタンジイソシアナート

* 2) (NCO-) / (n-BuLi) = 1/1 (モル比)

第 2 表

	実施例1	実施例2	比較例1	実施例3	比較例2	実施例4	実施例5	比較例3	比較例4	実施例6	実施例7
ポリマー配合処方 (部)											
A-1-1 (外添率2.4%)	50	80	80	40	50	20	70	70	40	50	30
A-1-2 (外添率3.5%)											
A-1-3 (外添率8.9%)											
A-2-1 (外添率6.0%)											
B-1-1 (外添率6.1%)	50				50			30			
B-2-1 (外添率5.9%)											
B-3-1 (外添率6.3%)		20	20	40		80			80	40	30
B-3-2 (外添率8.8%)											
B-4-1 (外添率5.2%)											
B-5-1 (外添率6.4%)											
B-6-1 (外添率7.0%)											
B-7-1 (外添率9.2%)											
B-8-1 (外添率7.0%)											
天然ゴム				20						10	40
加工物の物性 加工性	○	○	○	◎	△	○	○	△	○	○	◎
引張強度 (kgf/cm ²)	294	270	258	305	275	268	313	300	292	310	281
$\Delta \tan \delta$	0.02	0.03	0.03	0.04	0.02	0.02	0.03	0.03	0.12	0.03	0.05
$\tan \delta$ (0°C)	0.40	0.32	0.31	0.32	0.23	0.33	0.38	0.19	0.28	0.35	0.38
$\tan \delta$ (30°C)	0.11	0.12	0.13	0.14	0.12	0.12	0.11	0.13	0.14	0.12	0.12
ランボーン摩耗量	165	145	105	150	120	145	180	115	130	185	140
耐オゾン性: 5時間	A-1	A-1	C-3	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
2.5時間	A-1	A-1	D-5	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
5.0時間	A-1	A-1	D-5	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1

〔発明の効果〕

本発明は、破壊強度の優れた分岐状の水添ジェン系重合体と、カーボン分散性を向上させる特定の官能基を有する直鎖状の水添ジェン系重合体とからなり、低発熱性、耐候性、破壊強度、耐摩耗性、加工性、ペイン効果に優れた水添ジェン系重合体組成物を提供することができる。

特許出願人 日本合成ゴム株式会社
同 株式会社ブリヂストン
代理人 弁理士 白 井 重 隆